

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-283873
 (43)Date of publication of application : 12.10.2001

(51)Int.CI. H01M 8/02
 H01M 8/10

(21)Application number : 2000-097303 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

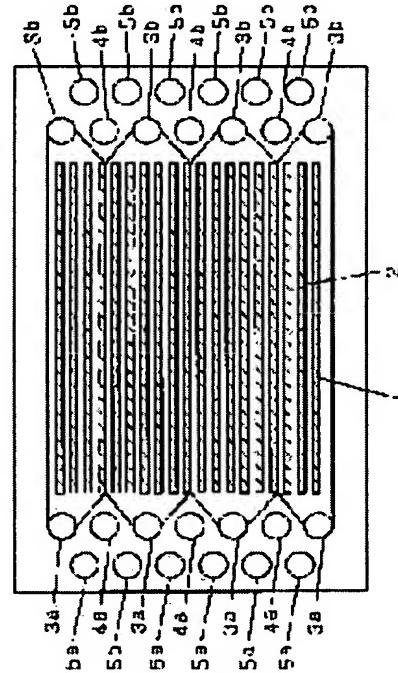
(22)Date of filing : 31.03.2000 (72)Inventor : HADO KAZUHITO
 NIJKURA JUNJI
 GYOTEN HISAAKI
 OBARA HIDEO
 KANBARA TERUHISA

(54) POLYMER ELECTROLYTIC FUEL CELL SEPARATOR, ITS MANUFACTURING METHOD AND POLYMER ELECTROLYTIC FUEL CELL USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a separator board, which is a structural element of a polymer electrolytic fuel cell, strong against vibration and impact, and low cost.

SOLUTION: A mixture with a binder and carbon particles or a carbon fiber, which is given a hydrophilic functional group on the surface, is die formed. Here, roughness is set on the concave bottom face of a gas passageway.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3580218

[Date of registration] 30.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-283873
(P2001-283873A)

(43)公開日 平成13年10月12日 (2001.10.12)

(51)Int.Cl.
H 01 M 8/02
8/10

識別記号

F I
H 01 M 8/02
8/10テマコード(参考)
B 5 H 02 6

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-97303(P2000-97303)

(22)出願日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 羽藤 一仁
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 新倉 順二
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445
弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

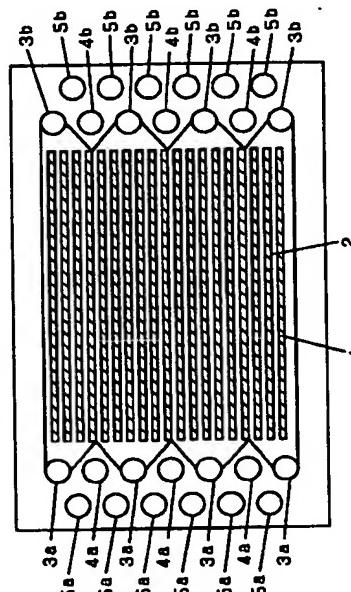
(54)【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池用セパレータとその製造法およびこれを用いた高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 高分子電解質型の燃料電池の構成要素であるセパレーター板は、グラッシーカーボン板の切削や膨張黒鉛のプレス加工などで作成していた。しかし、グラッシーカーボン板を用いたものはコストは高く、膨張黒鉛をプレス加工したものは、振動や衝撃に弱いものであった。

【解決手段】 表面に親水性官能基を付与したカーボン粒子またはカーボン繊維と、バインダーとの混合体を型成形する。このとき、ガス流路の凹部底面に凹凸を設ける。

包装済



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面の少なくとも一部に親水性官能基を有する導電性カーボンと、バインダーとを加圧成形したことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 表面の少なくとも一部に親水性官能基を有する導電性カーボンと、バインダーとを加圧加熱成形したことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項3】 導電性カーボンと、バインダーとを加圧成形もしくは加圧加熱成形した高分子電解質型燃料電池用セパレータであって、前記セパレータのガス流路表面の少なくとも一部に親水性官能基を付与したことを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項4】 ガス流路の表面に凹凸をつけ、親水性を高くしたことを特徴とする請求項1、2または3記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項5】 凹部または凸部は、円錐形状、多角錐形状、円錐台形状または多角錐台形状を有し、セパレータ板の放線方向から見た断面径の平均が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下であることを特徴とする請求項4記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項6】 導電性カーボンを酸化処理することで、前記導電性カーボンの表面に酸化物官能基を付与したことを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータの製造法。

【請求項7】 酸化処理は、酸化性雰囲気もしくは水蒸気雰囲気中での、焼成もしくは活性光線照射もしくはプラズマ処理、または酸性溶液への浸漬処理であることを特徴とする請求項6記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータの製造法。

【請求項8】 絶縁性平板と導電性リブとを接合し、前記絶縁性平板と前記導電性リブとの接合面に、前記接合面より小さい面積の貫通穴を設けたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項9】 導電性リブは、導電性カーボンとバインダーとの加圧成形体もしくは加圧加熱成形体であることを特徴とする請求項8記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項10】 導電性カーボンの表面の少なくとも一部を親水化したことを特徴とする請求項9記載の高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項11】 水素イオン伝導性高分子電解質膜と、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む位置に配置した一対の電極とを具備した単電池を、前記電極の一方に水素を含む燃料ガスを供給排出し、他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給排出するガス流通路を形成した一対の導電性セパレータを介して積層した高分子電解質型燃料電池において、請求項1、2、3、4、5、8、9また

は10記載の前記導電性セパレータを用いたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内コージェネシステム等に使用する高分子電解質を用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する酸化剤ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させるものである。その構造は、まず、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜の両面に、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒反応層を形成する。次に、この触媒反応層の外面に、燃料ガスの通気性と、電子導電性とを併せ持つ、例えばカーボンペーパーで拡散層を形成し、この拡散層と触媒反応層とを合わせて電極とする。

【0003】次に、供給する燃料ガスや酸化剤ガスが外にリークしたり、燃料ガスと酸化剤ガスとが互いに混合しないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットを配置する。このシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立て、これを、MEA（電極電解質膜接合体）と呼ぶ場合もある。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電気的に直列に接続するための導電性のセパレータ板を配置する。セパレータ板のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路を形成する。ガス流路はセパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータの表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

【0004】この溝に燃料ガスを供給するためには、燃料ガスを供給する配管を、使用するセパレータの枚数に分岐し、その分岐先を直接セパレータ状の溝につなぎ込む配管治具が必要となる。この治具をマニホールドと呼び、上記のような燃料ガスの供給配管から直接つなぎ込むタイプを外部マニホールドを呼ぶ。このマニホールドには、構造をより簡単にした内部マニホールドと呼ぶ形式のものがある。内部マニホールドとは、ガス流路を形成したセパレータ板に、貫通した孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔まで通し、この孔から直接燃料ガスを供給するものである。

【0005】燃料電池は運転中に発熱するので、電池を良好な温度状態に維持するために、冷却水等で冷却する必要がある。通常、1～3セル毎に冷却水を流す冷却部をセパレータとセパレータとの間に挿入するが、セパレータの背面に冷却水流路を設けて冷却部とする場合が多い。これらのMEAとセパレータおよび冷却部を交互に重ねていき、10～400セル積層した後、集電板と絶

縁板を介し、端板でこれを挟み、締結ボルトで両端から固定するのが一般的な積層電池の構造である。

【0006】このような高分子電解質型燃料電池に用いるセパレータは、導電性が高く、かつ燃料ガスに対して高いガス気密性を持ち、更に水素／酸素を酸化還元する際の反応に対して高い耐食性、即ち耐酸性を持つ必要がある。このような理由で従来のセパレータは、グラッシャーカーボン板または樹脂含浸黒鉛板等の表面に切削加工でガス流路を形成したり、またガス流路溝を形成したプレス金型にバインダーと共に膨張黒鉛粉末を入れ、これをプレス加工した後、加熱処理することで作製していく。

【0007】また、近年、従来より使用されたカーボン材料に代えて、ステンレスなどの金属板を用いる試みが行われている。金属板を用いたセパレータは、金属板が高温で酸化性の雰囲気に曝されるため、長期間使用すると、金属板の腐食や溶解が起きる可能性がある。金属板が腐食すると、腐食部分の電気抵抗が増大し、電池の出力が低下する。また、金属板が溶解すると、溶解した金属イオンが高分子電解質に拡散し、これが高分子電解質のイオン交換サイトにトラップされ、結果的に高分子電解質自身のイオン電導性が低下する。このような劣化を避けるため金属板の表面にある程度の厚さを持つ金メッキを施すこと通例であった。

【0008】また、特開平6-333580号公報で提案されているように、エポキシ樹脂などに金属粉を混ぜることで作成した導電性樹脂で作成したセパレータが検討されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、セパレータをグラッシャーカーボン板や樹脂含浸黒鉛板の切削で作る方法では、グラッシャーカーボン板や樹脂含浸黒鉛板の材料コストそのものが高価である上に、これを切削するためのコストを引き下げるのも困難である。また膨張黒鉛をプレス加工したものは、材料の力学的強度を高めることが難しく、特に電気自動車の動力源として用いたときは、走行中の振動や衝撃で、ひびが入ることもあった。またガス透過性をなくすることが難しいという課題もあった。

【0010】さらに本来、黒鉛は水に対して疎水性であるため、電池の電極反応で発生した生成水に対して塗れ性が悪く、セパレータ表面に形成したガス流路が生成水で目づまりを起こす、いわゆるフラッディングの問題があった。燃料電池を数多く直列に積層した場合は、セパレーター表面の生成水による塗れ性が悪いために、積層した電池間のガス分配が不均一になり、性能のバラツキを招くと言う課題もある。

【0011】また、膨張黒鉛に絶縁性のバインダーを混合して成形するため、膨張黒鉛そのものの導電性に比べて、成形後のセパレーターはその導電性が著しく低下す

る。また、膨張黒鉛の嵩密度が小さいため、プレス成形しても十分に緻密な成形体が得られにくく、ガス透過性が大きくなる等の問題があった。

【0012】また、導電性樹脂で作成したセパレータは、グラッシャーカーボンや金属板、さらには膨張黒鉛をプレス加工したものに較べても導電性が低く、さらに樹脂の表面が硬いため、電極との接触部分の電気抵抗を下げるためには、強い圧力を締め付ける必要があり、それだけ電池構造が複雑になった。

【0013】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため本発明の高分子電解質型燃料電池用セパレータは、表面の少なくとも一部に親水性官能基を有する導電性カーボンと、バインダーとを加圧成形したことを特徴とする。

【0014】また、表面の少なくとも一部に親水性官能基を有する導電性カーボンと、バインダーとを加圧加熱成形したことを特徴とする。

【0015】以上では、セパレータのガス流路表面の少なくとも一部に親水性官能基を付与したことが有効である。

【0016】また、ガス流路の表面に凹凸をつけ、親水性を高くしたことが有効である。

【0017】このとき、凹部または凸部は、円錐形状、多角錐形状、円錐台形状または多角錐台形状を有し、セパレータ板の放線方向から見た断面径の平均が50μm以上1mm以下であることが有効である。

【0018】以上のセパレータの製造法は、導電性カーボンを酸化処理することで、前記導電性カーボンの表面に酸化物官能基を付与したことが有効である。

【0019】このとき、酸化処理は、酸化雰囲気中での焼成、オゾン処理、もしくはプラズマ処理、または酸性溶液への浸漬処理であることが有効である。

【0020】また、本発明は、絶縁性平板と導電性リブとを接合し、前記絶縁性平板と前記導電性リブとの接合面に、前記接合面より小さい面積の貫通穴を設けたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用セパレータである。

【0021】このとき、導電性リブは、導電性カーボンとバインダーとの加圧成形体もしくは加圧加熱成形体であることが有効である。

【0022】さらに、導電性カーボンの表面の少なくとも一部を親水化したことが望ましい。

【0023】また本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜と、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む位置に配置した一对の電極とを具備した単電池を、前記電極の一方に水素を含む燃料ガスを供給排出し、他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給排出するガス流通路を形成した一对の導電性セパレータを介して積層した高分子電解質型燃料電池において、前記の導電性セパレータを用

いたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池である。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の高分子電解質型燃料電池用セパレーターは、導電性セパレータに、予め表面に親水性官能基を付与したカーボン粒子またはカーボン繊維と、樹脂またはエラストマーなどのバインダーとの混合体を、型成形により作成する。これにより、カーボン粒子またはカーボン繊維と、樹脂またはエラストマーとの接触角が小さくなり、型成形体の機械的強度を向上することができるため、バインダーの混合量を少なくしても、型成形を容易にすることができる。さらにこれにより、型成形体中のカーボン充填量を向上できるため、型成形体の導電性を向上することができる。また、同じの理由により、型成形体中のカーボン充填量を向上でき、カーボンの最密充填が可能となるため、ガス透過性を小さくすることも出来る。

【0025】また、カーボン粒子またはカーボン繊維の表面の少なくとも一部に親水性官能基を付与することで、カーボン粒子またはカーボン繊維と、水との接触角も小さくすることができる。このため、型成形体表面の水に対する塗れ性が良くなり、積層した電池間のガス分配が不均一になった場合でも、積層した電池間の性能のバラツキを低減できると同時に、特に高電流密度における発電時に生成水の除去をスムーズに行うことができるため、電池特性も向上する。

【0026】カーボン粒子またはカーボン繊維の表面に親水性官能基を付与する方法としては、カーボン粒子またはカーボン繊維を酸化処理する方法が有効であることを発見した。具体的には、酸化処理が、空気中等の酸素を含む酸化雰囲気中で400℃～600℃程度の温度で短時間焼成処理する方法、またはカーボン粒子またはカーボン繊維をオゾン雰囲気中で処理する方法、またはカーボン粒子またはカーボン繊維をプラズマ処理する方法、またはカーボン粒子またはカーボン繊維を硝酸等の酸溶液へ浸漬処理し水洗する方法が有効であることを発見した。

【0027】また、本発明の高分子電解質型燃料電池に用いるときは、導電性セパレータのガス流路の少なくとも凹部表面または凹部底面に、平均50μm以上で1mm以下の凹凸を設けることで、導電性セパレーターのガス流路の親水性がさらに向上し、このため、セパレーター表面の生成水による塗れ性が一層向上するため、積層した電池間のガス分配をより均一化し、これにより積層した各電池毎の性能バラツキを低減することができた。

【0028】さらに、セパレーター表面の生成水による塗れ性を向上することは、特に高い電流密度で運転する時に、セパレーター内に滞留する生成水をスムーズに除去し、電池性能の低下を押さえることができるこを発見した。ただし、この効果はセパレーターを構成する材料が持つ水との接触角が、90度より小さい時にのみ効

果的であった。すなわち、セパレーターを構成する材料が持つ水との接触角が90度以上であり、セパレーターの構成材料が撥水性を有するとき、セパレーターのガス流路に凹凸を設けると、逆にセパレーターの撥水性が向上し、逆効果となる。そこで、セパレーターを構成するカーボン粒子またはカーボン繊維の表面に親水性官能基を付与し、カーボン粒子またはカーボン繊維と水との接触角を小さくすることが、親水化の効果的な構成となることを発見した。

10 【0029】また、セパレーターのガス流路に凹凸を設けるための量産手法としては、カーボン粒子またはカーボン繊維の少なくとも一方と、樹脂またはエラストマーなどのバインダーとの混合体を型成形し、ここで用いる成形用型に、凹凸部分を設けることで、セパレーターのガス流路部に簡便に凹凸を設けることが可能であった。さらにこのとき、成形用型に設けた凹凸部を、逆円錐形状、逆多角錐形状、逆円錐台形状または逆多角錐台形状にすることで、型成形した際のセパレーターの型からの離型性を向上することが出来ることを発見した。

20 【0030】さらに、この凹凸部を平均50μm以上で1mm以下、好ましくは平均100μm以上で1mm以下にすることで、導電性セパレーターのガス流路の親水性が効果的に向上し、セパレーター表面の生成水による塗れ性もより向上できることを発見した。

【0031】また、導電性セパレータを、高強度の絶縁性平板と導電性リブで構成し、高強度の絶縁性平板と導電性リブとの接合面に、接合面より小さい面積の貫通穴を設けることで、セパレーターの厚みを薄くすることができる。これは、高強度の絶縁性平板と導電性リブとの接合面に、接合面より小さい面積の貫通穴を設けることで、セパレーター両面の導電性リブどうしに導電性を持たせ、全体としては導電性セパレーターとして機能することができるためである。

30 【0032】このとき、高強度の絶縁性平板がポリイミドなどのエンジニアリングプラスチックを用いると、さらにセパレーターの強度を高くすることができる。そして、導電性リブを、カーボン粒子またはカーボン繊維の少なくとも一方と、樹脂またはエラストマーなどのバインダーとの混合体を型成形することで、高強度の絶縁性平板に導電性リブを一体成形することができ、量産性を著しくあげることが出来た。

40 【0033】以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら説明する。

【0034】

【実施例】(実施例1)まず、触媒層を形成した電極の作成方法を説明する。アセチレンブラック粉末に、平均粒径が約30Åの白金粒子を2.5重量%担持したものを電極の触媒とした。この触媒粉末をイソプロパノールに分散させた溶液に、バーフルオロカーボンスルホン酸の粉末をエチルアルコールに分散したディスパージョン溶

液を混合し、触媒ペースト状にした。

【0035】一方、電極の支持体になるカーボンペーパーを撥水処理した。外寸 $16\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 、厚み $3.6\text{ }\mu\text{m}$ のカーボン不織布（東レ製、TGP-H-120）を、フッ素樹脂含有の水性ディスパージョン（ダイキン工業製、ネオフロンND1）に含浸した後、これを乾燥し、 400°C で30分加熱することで、撥水性を与えた。このカーボン不織布の一方の面に、触媒ペーストをクリーン印刷法をもじいて塗布することで触媒層を形成した。このとき、触媒層の一部は、カーボン不織布の中に埋まり込んでいる。このようにして作成した触媒層とカーボン不織布とを合わせて電極とした。形成後の反応電極中に含まれる白金量は 0.5 mg/cm^2 、バーフルオロカーボンスルホン酸の量は 1.2 mg/cm^2 となるよう調整した。

【0036】次に、外寸 $20\text{ cm} \times 32\text{ cm}$ のプロトン伝導性高分子電解質膜の裏表両面に、一対の電極を触媒層が電解質膜の側に接するようにホットプレスで接合し、これを電極電解質膜接合体（MEA）15とした。ここでは、プロトン伝導性高分子電解質として、バーフルオロカーボンスルホン酸を $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに薄膜化したもの用いた。

【0037】次に、本発明のポイントである導電性セパレータについて記載する。まず、平均粒径が約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末と、繊維状グラファイト（平均直径 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 、平均長 0.5 mm ）とをオゾン発生器の中に入れ、攪拌しながら30分間、オゾン雰囲気中で紫外線を照射した。得られた人造黒鉛粉末および繊維状グラファイトの表面分析を行ったところ、カーボン表面には、化1および化2で示した酸化物官能基即ち親水性官能基が付与されていたことを確認した。

【0038】

【化1】



【0039】

【化2】



【0040】次に、上述のオゾン処理を行った人造黒鉛粉末50重量%と繊維状グラファイト38重量%とに、熱硬化性フェノール樹脂12重量%を押し出しし混練機で混練し、この混練粉末をガス流路用溝と冷却水流路用溝およびマニホールドを成形するための加工を施した金型に投入し、ホットプレスした。ホットプレスの条件は、金型温度 150°C 、圧力 100 kg/cm^2 で10分間とした。得られたセパレーターは、外寸 $20\text{ cm} \times 32\text{ cm}$ 、厚みが 1.3 mm 、ガス流路および冷却水流路の深さが 0.5 mm であった。従って、セパレーター板の最も肉薄部の厚みは 0.3 mm である。このときフェノール樹脂は、オゾン処理によって表面に親水性官能基を付与したカーボン粉末およびグラファイト繊維と

ホットプレスすることで、カーボン粉末とグラファイト繊維とフェノール樹脂がよくなじみ、緻密で高強度のセパレーターを得ることができた。

【0041】得られたセパレーターの厚み方向の導電性は、 $5 \times 10^{-3}\Omega\text{ cm}$ 、密度は 1.98 g/ml 、Heガスによる気体透過度は $2.1 \times 10^{-17}\text{ mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は 70 MPa であった。

【0042】また、同じ金型を用いて無処理のカーボン粉末とグラファイト繊維とフェノール樹脂とを用いた場合には、カーボン粉末とグラファイト繊維とフェノール樹脂のなじみが悪いため、30重量%以上のフェノール樹脂を混入しなければ、セパレーター板の最も肉薄部の厚みを 0.3 mm まで低減できなかった。従って、無処理のカーボン粉末とグラファイト繊維とフェノール樹脂を用いた場合には、フェノール樹脂の添加量が多いため、導電性が悪く、厚み方向の導電性は $15 \times 10^{-3}\Omega\text{ cm}$ であった。

【0043】また、逆に無処理のカーボン粉末とグラファイト繊維とフェノール樹脂を用い、人造黒鉛粉末50重量%と繊維状グラファイト38重量%にフェノール樹脂12重量%を混合して、型成形によりセパレーターを作成した場合には、薄くしすぎると割れなどが発生し成形できなかった。そのため、得られたセパレーターは、外寸 $20\text{ cm} \times 32\text{ cm}$ 、厚みが 2.2 mm 、ガス流路および冷却水流路の深さが 0.5 mm であった。従って、セパレーター板の最も肉薄部の厚みは 1.2 mm であった。このセパレーターの厚み方向の導電性は、 $10 \times 10^{-3}\Omega\text{ cm}$ 、密度は 1.75 g/ml 、Heガスによる気体透過度は $3.8 \times 10^{-12}\text{ mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は 30 MPa であった。

【0044】図1は以上のようにして作成した、本実施例による導電性セパレータの表面に形成した酸化剤ガス流通用溝の形状を示したものである。裏面には、燃料ガス流路用溝または冷却水流路用溝を同様に形成した。図1中の1は、表面に形成したガス流通溝の凸部の形状を示したものであり、2は凸部と凸部の間に形成した凹部であり、この部分をガスが流通する。また、入口と出口とそれぞれ4カ所ずつ形成した酸化剤ガスのマニホールド孔（注入口3a、出口3b）と、入口と出口とそれぞれ3カ所ずつ形成された燃料ガスのマニホールド孔（注入口4a、出口4b）と、入口と出口とそれぞれ6カ所ずつ形成された冷却水のマニホールド孔（注入口5a、出口5b）を形成した。

【0045】次に、作成したMEAの水素イオン伝導性高分子電解質膜に、冷却水と燃料ガス及び酸化剤ガス流通用のマニホールド穴を形成した。これらの穴は図1に示したセパレータと同じ位置で同じ大きさとした。

【0046】このようにして作成したセパレータ2枚を用い、MEAシートの一方の面に図1の酸化剤ガス流路が形成された本実施例によるセパレーターを、裏面に燃

料ガス流路が形成された本実施例によるセパレーターを重ね合わせ、これを単電池とした。この単電池を2セル積層した後、冷却水路溝を形成したセパレータでこの2セル積層電池を挟み込み、このパターンを繰り返して100セル積層の電池スタックを作成した。この時、電池スタックの両端部には、ステンレス製の集電板と電気絶縁材料の絶縁板、さらに端板と締結ロッドで固定した。この時の締結圧はセパレータの面積当たり 15 kg f/cm^2 とした。

【0047】このように作製した本実施例の高分子電解質型燃料電池を、80°Cに保持し、一方の電極側に75°Cの露点となるよう加温・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に65°Cの露点となるよう加温・加温した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、96Vの電池開放電圧を得た。またこのときの積層電池全体の内部抵抗を測定したところ、約90mΩであった。

【0048】この電池を燃料利用率85%、酸素利用率50%、電流密度 0.7 A/cm^2 の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、本実施例の電池は、8000時間以上にわたって約4.5kW(6.2V-224A)の電池出力を維持することを確認した。

【0049】また、本実施例では、カーボン粒子またはカーボン繊維の表面に酸化物官能基を付与する方法としては、または酸化処理する方法として、カーボン粒子またはカーボン繊維をオゾン雰囲気中で処理する方法を用いたが、空气中で約500°Cの温度で10分間焼成処理する方法、またはカーボン粒子またはカーボン繊維をプラズマ処理する方法、またはカーボン粒子またはカーボン繊維を2N硝酸溶液へ1時間浸漬処理し、十分に水洗する方法、またはカーボン粒子またはカーボン繊維を10%過酸化水素水溶液へ1時間浸漬処理し、十分に水洗する方法でも同様の効果が得られることを確認した。

【0050】比較のために、無処理のカーボン粉末とグラファイト繊維とフェノール樹脂を用い、人造黒鉛粉末50重量%と繊維状グラファイト30重量%にフェノール樹脂20重量%を混合して、型成形により本実施例と同等のセパレーターを作成した。得られたセパレーターは、外寸が $20\text{ cm} \times 32\text{ cm}$ 、厚みが1.8mm、ガス流路および冷却水流路の深さが0.5mmであった。従って、セパレーター板の最も肉薄部の厚みは0.8mmであった。このセパレーターの厚み方向の導電性は、 $1.8 \times 10^{-3}\Omega\text{ cm}$ 、密度は 1.85 g/ml 、Heガスによる気体透過度は $1.8 \times 10^{-13}\text{ mol m/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa)}$ 、曲げ強度は55MPaであった。このセパレーターのガス流路の凹部底面に、平均 $50\mu\text{m}$ 以上の凹凸を設けるため、サンドblast加工により、平均 $50\mu\text{m}$ 以上の凹凸を設けた。

【0056】このようにして作成したセパレータ2枚を用い、MEAシートの一方の面に図1に示した酸化剤ガス流路を形成したセパレーターを、他面に燃料ガス流路を形成したセパレーターを重ね合わせ、これを単電池とした。この単電池を2セル積層した後、冷却水路溝を形成したセパレータでこの2セル積層電池を挟み込み、このパターンを繰り返して100セル積層の電池スタックを作成した。この時、電池スタックの両端部には、ステンレス製の集電板と電気絶縁材料の絶縁板、さらに端板と締結ロッドで固定した。この時の締結圧はセパレータの面積当たり 15 kg f/cm^2 とした。

【0057】このようにして作製した本実施例の高分子電解質型燃料電池を、80°Cに保持し、一方の電極側に75°Cの露点となるよう加温・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に65°Cの露点となるよう加温・加温

した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、9.6Vの電池開放電圧を得た。またこのときの積層電池全体の内部抵抗を測定したところ、約4.0mΩであった。

【0058】この電池を燃料利用率8.5%、酸素利用率5.0%、電流密度0.7A/cm²の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、本実施例の電池は、8000時間以上にわたって約1.4kW(6.2V-2.24A)の電池出力を維持することを確認した。

【0059】また、本実施例では、セパレーターのガス流路の少なくとも凹部表面または凹部底面に、平均50μm以上の凹凸を設けていたため、サンドブラスト加工を用いたが、これは機械加工による方法であっても全く問題はなかった。

【0060】比較のために、外寸が20cm×32cm、厚みが1.6mmの樹脂含浸黒鉛板に、実施例1と同一の形状となるよう切削による機械加工を施した。このとき、セパレーターのガス流路の少なくとも凹部表面または凹部底面の面精度が、平均12.5μm以下になるよう加工した。得られたセパレーターの厚み方向の導電性は、 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、密度は1.9g/ml、Heガスによる気体透過度は $8.3 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は55MPaであった。従って、サンドブラスト加工による表面の凹凸処理によって、セパレーター自身の物性値は変化しないことを確認した。

【0061】このように作製した比較のための高分子電解質型燃料電池を、80℃に保持し、一方の電極側に7.5℃の露点となるよう加温・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に6.5℃の露点となるように加温・加温した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、9.6Vの電池開放電圧を得た。またこのときの積層電池全体の内部抵抗を測定したところ、約4.0mΩであった。

【0062】この電池を燃料利用率7.0%、酸素利用率4.0%、電流密度0.7A/cm²の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、比較のための電池は、連続運転を行うと初期1~2時間程度は約1.2.8kW(5.7V-2.24A)の電池出力を維持することを確認した。しかしながら、1~2時間経過後から、特に両端近辺の電池の電圧が変動を始め、両端近傍の電池に漏れすぎによるフラッディング現象が確認できた。また、さらに2~3時間経過後以降は、積層した100セルの内、少なくとも1セル以上の発電電圧が0V以下まで変動するようになり運転を継続することが不可能となった。

【0063】(実施例3)まず、MEAの調整は、実施例1と同一の方法で行った。

【0064】次に、本発明のポイントである導電性セパ

レータについて記載する。

【0065】まず、外寸が20cm×32cm、厚みが1.6mmのアモルファスカーボン板を用意した。これに、実施例1と同一の形状となるよう切削による機械加工を施し、導電性セパレーターとした。従って、ガス流路および冷却水流路の深さが0.5mmであるため、セパレーター板の最も肉薄部の厚みは0.6mmである。得られたセパレーターの厚み方向の導電性は、 $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、密度は1.5g/ml、Heガスによる気体透過度は $1.8 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は約100MPaであった。このセパレーターを、空気雰囲気中、500℃で30分焼成することで、セパレーターの少なくともガス流路表面に親水性官能基を付与した。このセパレーターの表面分析を行ったところ、カーボン表面には、化3および化4で示した酸化物官能基すなわち親水性官能基が付与されていたことを確認した。

【0066】

【化3】



【0067】

【化4】



【0068】また、この酸化物官能基を表面に付与したセパレーターの厚み方向の導電性は、 $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、密度は1.5g/ml、Heガスによる気体透過度は $1.8 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は約100MPaであり、酸化物官能基を表面に付与してもこれらの物性値は変化しなかった。

【0069】このようにして作成したセパレーター2枚を用い、MEAシートの一方の面に図1に示した酸化剤ガス流路を形成したセパレーターを、他面に燃料ガス流路を形成したセパレーターを重ね合わせ、これを単電池とした。この単電池を2セル積層した後、冷却水路溝を形成したセパレーターでこの2セル積層電池を挟み込み、このパターンを繰り返して100セル積層の電池スタックを作成した。この時、電池スタックの両端部には、ステンレス製の集電板と電気絶縁材料の絶縁板、さらに端板と締結ロッドで固定した。この時の締結圧はセパレーターの面積当たり10kgf/cm²とした。

【0070】このようにして作製した本実施例の高分子電解質型燃料電池を、80℃に保持し、一方の電極側に7.5℃の露点となるよう加温・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に6.5℃の露点となるように加温・加温した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、9.6Vの電池開放電圧を得た。またこのときの積層電池全体の内部抵抗を測定したところ、約5.0mΩであった。

【0071】この電池を燃料利用率8.5%、酸素利用率5.0%、電流密度0.7A/cm²の条件で連続発電試験

験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、本実施例の電池は、8000時間以上にわたって約1.4 kW (6.2V - 224A) の電池出力を維持することを確認した。

【0072】また、本実施例では、セパレーターの少なくともガス流路表面に酸化物官能基を付与する方法として、または酸化処理する方法として、セパレーターを空気雰囲気中で熱処理する方法を用いたが、これはセパレーターをオゾン雰囲気で紫外線照射する方法、またはセパレーターをプラズマ処理する方法、またはセパレーターを濃硝酸溶液へ1時間浸漬処理し、十分に水洗する方法、またはセパレーターを10%過酸化水素水溶液へ1時間浸漬処理し、十分に水洗する方法でも同様の効果が得られることを確認した。

【0073】比較のために、外寸が20cm × 32cm、厚みが1.6mmのアモルファスカーボン板に、実施例1と同一の形状となるよう切削による機械加工を施した。このとき、セパレーターのガス流路の少なくとも凹部表面または凹部底面の面精度が、平均6.3μm以下になるよう加工した。得られたセパレーターの厚み方向の導電性は、 $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、密度は1.5g/m³、Heガスによる気体透過度は $1.8 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{ m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は約100MPaであった。

【0074】このように作製した比較のための高分子電解質型燃料電池を、80°Cに保持し、一方の電極側に75°Cの露点となるよう加温・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に65°Cの露点となるように加温・加温した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、9.6Vの電池開放電圧を得た。またこのときの積層電池全体の内部抵抗を測定したところ、約50mΩであった。

【0075】この電池を燃料利用率70%、酸素利用率40%、電流密度0.7A/cm²の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、比較のための電池は、連続運転を行うと初期1時間程度は約1.4kW (6.2V - 224A) の電池出力を維持することを確認した。しかしながら、1~2時間経過後から、特に両端近辺の電池の電圧が変動を始め、両端近傍の電池に漏れすぎによるフラッディング現象が確認できた。また、さらに2~3時間経過後以降は、積層した100セルの内、少なくとも1セル以上の発電電圧が0V以下まで変動するようになり運転を継続することが不可能となった。

【0076】(実施例4)まず、MEAの調整は、実施例1と同一の方法で行った。

【0077】次に、本発明のポイントである導電性セパレータについて記載する。

【0078】まず、平均粒径が約10μmの人造黒鉛粉末と繊維状グラファイト(平均直径50μm、平均長

0.5mm)とを2N硝酸水溶液の中に投入し、攪拌しながら30分間放置後、蒸留水で十分に水洗した。その結果得られた人造黒鉛粉末および繊維状グラファイトの表面分析を行ったところ、カーボン表面には化5および化6で示した酸化物官能基が付与されていたことを確認した。

【0079】

【化5】



10 【0080】

【化6】



【0081】次に、酸化処理した人造黒鉛粉末50重量%と繊維状グラファイト38重量%とに熱硬化性フェノール樹脂12重量%を加え、これを押し出し混練機で混練し、この混練粉をガス流路用溝および冷却水流路用溝およびマニホールドを成形するための加工を施した金型に投入し、ホットプレスした。ホットプレス条件は、金型温度150°C、100kg/cm²で10分間とした。

20 【0082】このとき、型成形用金型のガス流路を形成する部分である凸部上面には、平均100μm以上の凹凸を設けた。このとき、成形用型の凸部上面に設けた凹凸部の凹部は、逆円錐台形状とし、前記成形用型の凸部表面に設けた凹凸部の凸部が円錐形状となるように金型を加工しておいた。そのため、得られたセパレーターは、外寸が20cm × 32cm、厚みが1.3mm、ガス流路および冷却水流路の深さが0.5mmであり、ガス流路用溝部の底面には金型形状が転写され、平均100μm以上の凹凸を形成する事が出来た。

30 【0083】得られたセパレーターの厚み方向の導電性は、 $5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、密度は1.98g/m³、Heガスによる気体透過度は $2.1 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{ m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は70MPaであった。

【0084】このようにして作成したセパレータ2枚を用い、MEAシートの一方の面に図1に示した酸化剤ガス流路を形成したセパレーターを、他面に燃料ガス流路を形成したセパレーターを重ね合わせ、これを単電池とした。この単電池を2セル積層した後、冷却水路溝を形成したセパレーターでこの2セル積層電池を挟み込み、このパターンを繰り返して100セル積層の電池スタックを作成した。この時、電池スタックの両端部には、ステンレス製の集電板と電気絶縁材料の絶縁板、さらに端板と締結ロッドで固定した。この時の締結圧はセパレーターの面積当たり15kgf/cm²とした。

40 【0085】このようにして作製した本実施例の高分子電解質型燃料電池を、80°Cに保持し、一方の電極側に75°Cの露点となるよう加温・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に65°Cの露点となるように加温・加温した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しな

50

い無負荷時には、9.6Vの電池開放電圧を得た。またこのときの積層電池全体の内部抵抗を測定したところ、約4.0mΩであった。

【0086】この電池を燃料利用率8.5%、酸素利用率5.0%、電流密度0.7A/cm²の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、本実施例の電池は、8000時間以上にわたって約14.3kW(64V-224A)の電池出力を維持することを確認した。

【0087】また、本実施例では、セパレーターのガス流路の少なくとも凹部表面または凹部底面に、平均10.0μm以上の凹凸を設ける方法として、機械加工による方法を用いたが、これはサンドブラストによる方法であっても全く問題はなかった。

【0088】比較のために、外寸が20cm×32cm、厚みが1.6mmのアモルファスカーボン板に、実施例1と同一の形状となるよう切削による機械加工を施した。このとき、セパレーターのガス流路の凹部底面に、機械加工により、平均5.0μm以上の凹凸を設けた。得られたセパレーターの厚み方向の導電性は、 $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、密度は1.5g/ml、Heガスによる気体透過度は $1.8 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、曲げ強度は100MPaであった。機械加工による表面の凹凸処理によって、セパレーター自身の物性値は変化しないことを確認した。

【0089】このように作製した比較のための高分子電解質型燃料電池を、80°Cに保持し、一方の電極側に75°Cの露点となるよう加温・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に65°Cの露点となるように加温・加温した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、9.6Vの電池開放電圧を得た。またこのときの積層電池全体の内部抵抗を測定したところ、約5.0mΩであった。

【0090】この電池を燃料利用率7.0%、酸素利用率4.0%、電流密度0.7A/cm²の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、比較のための電池は、連続運転を行うと初期10分間程度は約1.4kW(62V-224A)の電池出力を発生することを確認した。しかしながら、約10分経過後から、特に両端近辺の電池の電圧が変動を始め、両端近傍の電池に濡れすぎによるフラッディング現象が確認できた。また、積層した100セルの内、少なくとも1セル以上の発電電圧が0V以下まで変動するようになり運転を継続することが不可能となった。そこで、このとき用いたセパレーターの水に対する塗れ性を測定したところ、元の平滑なアモルファスカーボン板に比べて、機械加工により平均5.0μm以上の凹凸を設けたことによって、撥水性が大きくなっていることを確認した。アモルファスカーボン板の水に対する接触角は、元々90°Cより大きいため、セパレーター表面に凹凸を設けること

で、撥水性を向上させる結果になってしまったことを確認した。

【0091】(実施例5)MEAの調整は、実施例1と同一の方法を行った。次に、本発明のポイントである導電性セパレーターについて記載する。

【0092】まず、外寸が20cm×32cm、厚みが0.1mmグラスファイバーを混入し補強した液晶ポリマー製の板を準備した。この板に、図2で示したように、入口と出口とそれぞれ4カ所ずつ形成された酸化剤

10 ガスのマニホールド孔(注入口3a、出口3b)と、入口と出口とそれぞれ3カ所ずつ形成された燃料ガスのマニホールド孔(注入口4a、出口4b)と、入口と出口とそれぞれ6カ所ずつ形成された冷却水のマニホールド孔(注入口5a、出口5b)を形成した。次に、このエンジニアリングポリマーである液晶ポリマー板の上に、ガス流路溝および冷却水流路溝を設けるためのリブ部を形成するため、図2の6に示すようにガス流路用リブおよび冷却水流路用リブを接合する接合面にあたる箇所に、接合面幅より小さい直径の貫通穴を多数形成した。

20 【0093】次に、平均粒径が約10μmの人造黒鉛粉末と繊維状グラファイト(平均直径50μm、平均長0.5mm)とを、10%過酸化水素水溶液の中に投入し、攪拌しながら10分間放置後、蒸留水で十分に水洗した。その結果得られた人造黒鉛粉末および繊維状グラファイトの表面分析を行ったところ、カーボン表面には化7および化8で示した親水性官能基が付与されていたことを確認した。

【0094】

【化7】



【0095】

【化8】



【0096】次に、過酸化水素水溶液で酸化処理した人造黒鉛粉末50重量%と、繊維状グラファイト38重量%に、熱硬化性フェノール樹脂12重量%を押し出し混練機で混練し、これをガス流路用溝および冷却水流路用溝を形成するための加工を施した金型に投入した。このとき、予め穴開け加工を施した液晶ポリマー板を金型間に挟んで、前述の混練粉末をホットプレスした。ホットプレス条件は、金型温度150°C、80kg/cm²で5分間とした。その結果、図1で示した構成と実質的に同一構成のセパレーターを得た。このときセパレーター周縁部およびマニホールド周辺部のガスシール用凸部分は、ガス流路要理部と同じ厚みである0.5mm厚みのブチルゴムで形成した。

【0097】また、このときの液晶ポリマー板と、カーボン粉末およびグラファイト繊維およびフェノール樹脂を型成形したガス流路用リブおよび冷却水流路用リブの構成の断面イメージ図を図3に示した。ここで、7は液

晶ポリマー板、8はカーボン粉末およびグラファイト繊維およびフェノール樹脂を型成形したガス流路用リブおよび冷却水流路用リブ、6は8を形成するための穴である。得られたセパレーターは、外寸が $20\text{ cm} \times 32\text{ cm}$ 、厚みが 1.1 mm 、ガス流路および冷却水流路の深さが 0.5 mm であり、得られたセパレーターの厚み方向の導電性は、 $10 \times 10^{-3}\Omega\text{ cm}$ 、Heガスによる気体透過度は $2.5 \times 10^{-18}\text{ mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ であった。

【0098】このようにして作成したセパレータ2枚を用い、MEAシートの一方の面に図1に示した酸化剤ガス流路を形成したセパレーターを、他面に燃料ガス流路を形成したセパレーターを重ね合わせ、これを単電池とした。この単電池を2セル積層した後、冷却水路溝を形成したセパレータでこの2セル積層電池を挟み込み、このパターンを繰り返して100セル積層の電池スタックを作成した。この時、電池スタックの両端部には、ステンレス製の集電板と電気絶縁材料の絶縁板、さらに端板と締結ロッドで固定した。この時の締結圧はセパレータの面積当たり 15 kg f/cm^2 とした。

【0099】このようにして作製した本実施例の高分子電解質型燃料電池を、 80°C に保持し、一方の電極側に 75°C の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に 65°C の露点となるよう加温・加温した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、 9.6 V の電池開放電圧を得た。またこのときの積層電池全体の内部抵抗を測定したところ、約 $5.5\text{ m}\Omega$ であった。

【0100】この電池を燃料利用率85%、酸素利用率50%、電流密度 0.7 A/cm^2 の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。その結果、本実施例の電池は、8000時間以上にわたって約 $1.4.3\text{ kW}$ ($64\text{ V}-224\text{ A}$)の電池出力を維持することを確認した。

【0101】また、本実施例の電池は、導電性セパレーターのセンタープレートが高強度の液晶ポリマーで構成されているため、特に振動や衝撃に強いものとなった。従来のカーボン性のセパレータ板で構成した電池を 2 m

の高さから落下させると、平均で約10回程度で、セパレータ板にひびが入ったが、本実施例の電池は約100回の落下試験の後も、締結部分のロッドが緩む以外、回復不能の破損はなかった。

【0102】また、本実施例では、エンジニアリングプラスチックとして液晶ポリマーを用いたが、これは他のポリプロピレン、スチレン系エンプラ、変性ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエスチル、非液晶性耐熱エンプラ、超耐熱エンプラ(ケトン系、イミド系)であっても同様の効果が得られることを確認した。

【0103】

【発明の効果】本発明によると、セパレーター板として、従来のカーボン板の切削工法に替わり、耐酸性を有する導電性気密弹性体で作ることで、大幅なコスト低減を図ることができる。さらに極めて優れた対振動性と対衝撃性を有することから、特に電気自動車の動力源とするとその効果が有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例で用いた導電性セパレーターの構成を示した図

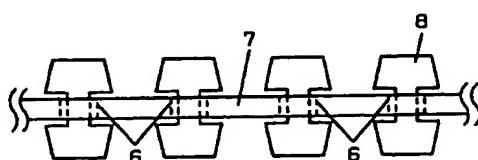
【図2】本発明の第5の実施例で用いたセパレータのセンタープレートの構成を示した図

【図3】本発明の第5の実施例で用いたセパレーターの構成を示す断面イメージ図

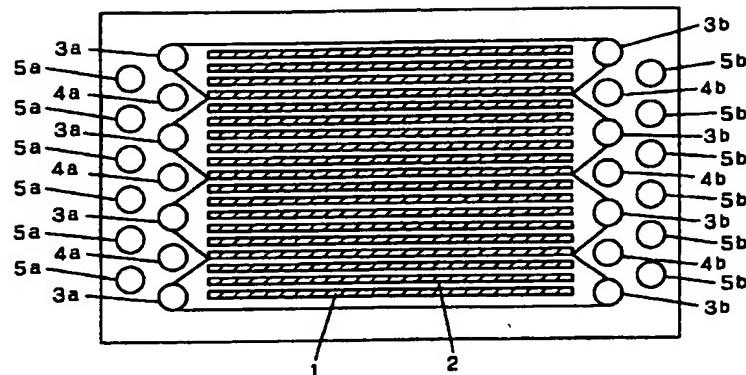
【符号の説明】

- 1 ガス流路用リブ
- 2 ガス流路用溝
- 30 3 a 酸化剤ガス入口マニホールド
3 b 酸化剤ガス出口マニホールド
4 a 燃料ガス入口マニホールド
4 b 燃料ガス出口マニホールド
5 a 冷却水入口マニホールド
5 b 冷却水出口マニホールド
6 ガス流路用リブおよび冷却水流路用リブを形成するための穴
7 センタープレート

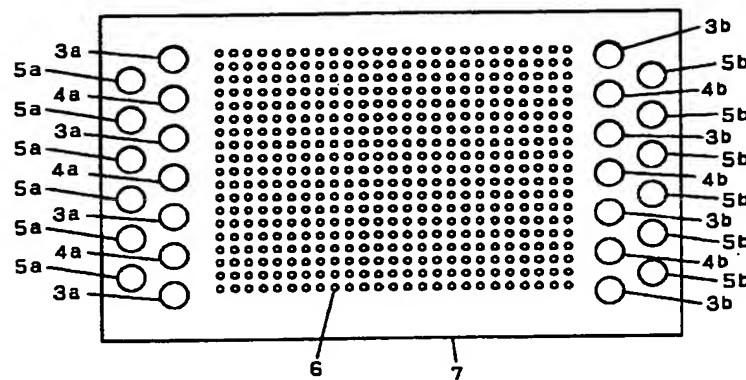
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 行天 久朗
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 小原 英夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 神原 輝壽
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
F ターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 BB08
BB10 CC03 CC08 CX02 EE05
EE06 EE18 HH04